

学 位 論 文 題 名

金属イオン交換ゼオライト上での圧力スウィング

吸着法による窒素酸化物の除去

学位論文内容の要旨

環境問題の関心が高まりつつある中で大気汚染物質である NO_x の防除問題の解決が急務とされている。これまで選択還元法、接触分解法など種々の NO_x の防除法が研究、開発されているが、何れも発生源に重点が置かれ、一旦空气中に排出したものにはまだ対策がとられていないのが現状である。このため、交通量の多いトンネル内などの NO_x 濃度は環境基準値をはるかに超えている。このような低濃度 NO_x に分解や選択還元などの触媒プロセスを適用することは、活性が低い、排ガスを再度昇温することが必要でコストが高い、等のためにかなり困難である。これに対して、吸着法、特に圧力スウィング法は低濃度の吸着質を簡便に、かつ効率よく除去または回収できることが知られている。そこで、本研究では圧力スウィング吸着法によって低濃度の NO を除去するプロセスを開発することを第一の目的として、種々の金属イオン交換ゼオライトの NO 吸着特性を検討することとした。そして、 NO の吸着除去、接触分解、及び選択還元反応に高活性であった銅イオン交換 ZSM-5 上の NO 吸着状態を明らかにすることを第二の目的とした。

第1章では、 NO_x 除去法の現状や問題点、圧力スウィングの特長と応用例、及びゼオライトの基本的特性について述べた後、本研究の目的及び概要を述べた。

第2章では、種々の金属イオン交換 ZSM-5 の NO 吸着特性の検討を行った。これまで、 NO 吸着剤がいくつか報告されているが、可逆、不可逆吸着量を分けて測定した例はほとんどなく、圧力スウィング法に適用できるかどうかは判断できない。本研究では吸着および脱離量を「繰り返し吸着－脱離法」で測定し、可逆及び不可逆吸着 NO 量を明らかにすることができた。種々の金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトの NO 吸着特性を系統的に検討することによって、金属種による NO 吸着特性の変化も明らかにした。（Ⅰ）アルカリ金属イオン、希土類金属イオン交換体及びプロトン交換体の可逆、不可逆吸着 NO 量は何れも非常に小さい。（Ⅱ）アルカリ土類金属イオン交換体は可逆吸着量が比較的大きいが、不可逆吸着量が小さい。その中ではカル

シウムイオン交換体のカルシウムイオン 1 個当たりの可逆吸着 NO 量が最大である。(Ⅲ) 遷移金属イオン交換体の可逆、不可逆吸着 NO 量は共に大きい。特に、銅及び銀イオン交換体の可逆吸着 NO 量が大きく、コバルトイオン交換体では不可逆吸着量が最も大きかった。

第 3 章では、ゼオライト構造および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる種々の銅イオン交換ゼオライトの NO 吸着特性の検討を行い、ゼオライトの種類によって NO の吸着特性が大きく異なることを明らかにした。NO の吸着特性の支配因子を検討し、まず、銅イオン 1 個当たりの可逆及び不可逆吸着 NO 量はゼオライト中の Al 含有量に依存することを明らかにした。すなわち、ゼオライト中の Al 含有量の減少と共に銅イオン 1 個当たりの可逆及び不可逆吸着 NO 分子数は増加した。この変化は Al 含有量の変化によってゼオライトの各組成の電子状態が変化し、交換された銅イオンの性質（配位数、有効電荷など）が変化したこと、および交換サイト間の幾何学的な距離が遠くなることに起因しているものと推測した。次いで、銅イオン交換 ZSM-5 と銅イオン交換モルデナイトの吸着 NO 量の銅イオン交換率依存性の検討から、NO の吸着特性はゼオライト構造およびイオン交換率によって変化することを明らかにした。

第 4 章では、第 2 及び第 3 章の結果を踏まえ、ゼオライト構造および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる種々の銀イオン交換ゼオライト、カルシウムイオン交換ゼオライト、及びコバルトイオン交換ゼオライトの NO 吸着特性の検討を行った。第 3 章の銅イオン交換体と同様に、金属イオン (Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+}) 1 個当たりの可逆及び不可逆吸着 NO 量はゼオライトの Al 含有量に依存し、Al 含有量が減少するに従って増加することを確認した。また銅イオン交換 ZSM-5 と銀イオン交換モルデナイト上の吸着 NO 量の銀イオン交換率依存性の検討より、NO の吸着特性はゼオライト構造およびイオン交換率によって変化することを明らかにした。但し、モルデナイトの銅イオン交換体と銀イオン交換体の可逆吸着 NO 量のイオン交換率依存性は逆の傾向を示した。これは銅イオンと銀イオンの交換選択性が異なることを反映しているのであろう。さらに、銅イオン交換 ZSM-5、銀イオン交換モルデナイト及びコバルトイオン交換モルデナイトの吸着温度依存性の結果から、低温域 ($<273\text{K}$) では銀イオン交換モルデナイトが、中温域 ($280\text{K} \sim 333\text{K}$) では銅イオン交換 ZSM-5 が、高温域 ($>333\text{K}$) ではコバルトイオン交換モルデナイトが圧力スウィング法の吸着剤として有効であることを明らかにした。交換金属種によって最大可逆吸着量を示す温度域が異なる理由は不可逆吸着 NO の影響によるものと考えられる。すなわち、最大可逆吸着量を示す温度域で不可逆吸着量が急激に増加するので、ゼオライト細孔内の有効拡散係数の変化あるいは可逆と不可逆吸着サイトの転化が起これと考えられる。

第 5 章では、銅イオン交換 ZSM-5 上の NO 吸着種の状態を赤外分光法 (IR) と昇温脱離法

(TPD)により検討した。 NO^+ に帰属される吸収は NO の導入により増加し、真空排気により減少した。従って、 Cu-ZSM-5 上の可逆吸着 NO は大部分 Cu^{2+} 上に NO^+ として吸着していると結論した。

NO 吸着後の試料の昇温脱離操作を行いと、三つの NO 脱離ピークが認められた。この結果とIRの結果を考え合わせ、低温側(273~573K)の二つの脱離ピークは NO^+ 、高温側(673K)の脱離ピークは NO_2^+ 、 NO_2^- あるいは NO_3^- の脱離によるものと結論した。高温側ピークの帰属は NO_2 吸着後のTPDの結果によっても支持された。更にTPDプロファイルより求めた脱離 NO 量は圧力スウィング吸着実験で得られた不可逆吸着量とよく一致した。

第6章は総括で、本研究を総括し、成果の要約を述べた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	岩本正和
副査	教授	小平紘平
副査	教授	稲垣道夫
副査	教授	竹沢暢恒

近年、大気汚染物質である NO_x の防除問題の解決が急務とされている。これまで選択還元法、接触分解法など種々の NO_x の防除法が研究され、その中のいくつかはすでに実施されているが、何れも発生源に重点が置かれ、一旦空气中に排出されたものにはまだ何の対策もとられていない。このため、交通量の多いトンネル内などの NO_x 濃度は環境基準値をはるかに超えている。このような低濃度 NO_x に上記の触媒プロセスを直接適用することはプロセスおよびコストの両面から極めて困難である。これに対して、吸着法は低濃度の吸着質を簡便に、かつ効率よく除去できることが知られている。そこで、本論文では圧力スウィング吸着法によって低濃度の NO を除去するプロセスを開発することを目的として、種々の金属イオン交換ゼオライトの NO 吸着特性を検討し、吸着剤の開発および吸着機構解明を行っている。本研究で明らかにされた点は以下の通りである。

まず、第1章では NO_x 除去法の現状や問題点、圧力スウィング法の特長と応用例、及びゼオライトの基本的特性について述べた後、本研究の目的及び概要を述べている。

第2章では、種々の金属イオン交換 ZSM-5 の NO 吸着特性の検討を行っている。本研究では吸着および脱離量を「繰り返し吸着－脱離法」で測定し、可逆及び不可逆吸着 NO 量を分離して明らかにしている。これまで、吸着剤の NO 吸着特性を本論文のように分離測定した例はほとんどなく、有用な知見と考えられる。さらに、著者は金属種による NO 吸着特性の変化を系統的に検討し、次のような結論を得ている。(1)アルカリ金属イオン、希土類金属イオン交換体及びプロトン交換体の可逆、不可逆吸着 NO 量は何れも非常に小さい。(2)アルカリ土類金属イオン交換体は可逆吸着量が比較的大きいが、不可逆吸着量が小さい。その中ではカルシウムイオン交換体の可逆吸着 NO 量が最大である。(3)遷移金属イオン交換体の可逆、不可逆吸着 NO 量は共に大きい。特に、銅及び銀イオン交換体の可逆吸着 NO 量が大きく、コバルトイオン交換体では不可逆吸着量が最も大きい。

第3章では、NO の吸着特性の支配因子を解明するため、まず、ゼオライト構造および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる種々の銅イオン交換ゼオライトの NO 吸着特性を同一交換レベルで比較し、銅イオン1個当たりの可逆及び不可逆吸着 NO 量がゼオライト中の Al 含有量に依存することを明らかにした。著者は、この変化は Al 含有量の変化によってゼオライトの電子状態が変化し、交換された銅イオンの性質（配位数、有効電荷など）が変化したこと、および交換サイト間の幾何学的な距離が遠くなることに起因していること推測している。次いで、ZSM-5 とモルデナイトの吸着 NO 量の銅イオン交換率依存性の検討から、交換された銅イオンの NO 吸着に対する有効性がゼオライト構造およびイオン交換率によって変化することを明らかにした。

第4章では、第2及び第3章の結果を踏まえ、ゼオライト構造および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる種々の銀イオン交換ゼオライト、カルシウムイオン交換ゼオライト、及びコバルトイオン交換ゼオライトの NO 吸着特性の検討を行っている。銅イオン交換体と同様に、金属イオン (Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+}) 1 個当たりの可逆及び不可逆吸着 NO 量はゼオライトの Al 含有量に依存し、Al 含有量が減少するに従って増加することを認めている。さらに銅イオン交換 ZSM-5、銀イオン交換モルデナイト及びコバルトイオン交換モルデナイトの吸着温度依存性の結果から、低温域 (< 273K) では銀イオン交換モルデナイトが、中温域 (280K ~ 333K) では銅イオン交換 ZSM-5 が、高温域 (> 333K) ではコバルトイオン交換モルデナイトが圧力スウィング法の吸着剤として有効であることを明らかにしている。

第5章では、銅イオン交換 ZSM-5 上の NO 吸着種の状態をまず赤外分光法 (IR) により検討し、 NO^+ に帰属される吸収が NO の導入により増加し、真空排気により減少する事実をはじめて報告している。著者はこの結果に基づいて、Cu-ZSM-5 上の可逆吸着 NO は大部分 Cu^{2+}

上に NO^+ として吸着していると結論している。さらに、昇脱離法 (TPD) による検討において、 NO 吸着後の試料の昇温脱離曲線中に三つの NO 脱離ピークが認められることを見いだしている。本論文では IR の結果を考え合わせて、低温側 (273~573K) の二つの脱離ピークは NO^+ および NO_2^+ , 高温側 (673K) のピークは NO_3^- の脱離であることを結論している。高温側ピークの帰属は NO_2 吸着後の TPD の結果によってもさらに確認されている。

第 6 章は総括で、本研究を総括し、成果の要約を述べている。

以上、本論文は NO の新しい吸着除去法を提案すると同時に、種々のイオン交換ゼオライト上での NO の吸着挙動を解明し、吸着剤の設計指針を確立している。本研究の成果は環境化学、触媒化学、無機材料化学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。